



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia**

**Obtenção de biodiesel via catálises homogênea e heterogênea a partir do óleo do maracujá amarelo
(*Passiflora edulis Sims f. flavicarpa* Degener)**

**Autor: Kathia Nanine Santos
Orientadora: Prof^a Dra. Roseany V. V. Lopes**

**Brasília, DF
2015**



KATHIA NANINE SANTOS

**Obtenção de biodiesel via catálises homogênea e heterogênea a partir do óleo do maracujá amarelo
(*Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Degener)**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Roseany V. V. Lopes

**Brasília, DF
2015**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação

Santos, Kathia Nanine.

Obtenção de biodiesel via catálises homogênea e heterogênea a partir do óleo do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener)/Kathia Nanine Santos. Brasília: UnB, 2015. 39 p.: il.; 29,7 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2015. Orientação: Prof.^a Pós Dr^a
Roseany V. V. Lopes.

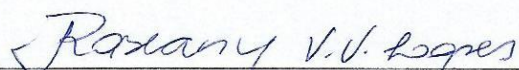
1. Biodiesel. 2. Óleo de maracujá. 3. Biocombustível.
I. Lopes, Roseany de Vasconcelos Vieira. II. Doutora.

CDU Classificação

Obtenção de biodiesel via catálises homogênea e heterogênea a partir do óleo do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener)

Kathia Nanine Santos

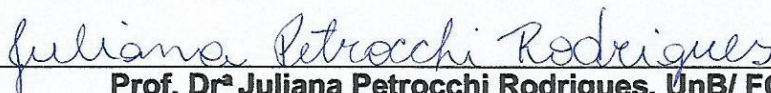
Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em (03/12/2015) apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:



Prof. Dr^a Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, UnB/ FGA
Orientador



Prof. Dr^a Andréia Alves Costa, UnB/ FGA
UnB/FGA



Prof. Dr^a Juliana Petrocchi Rodrigues, UnB/ FGA
UnB/FGA

Brasília, DF
2015

Este trabalho é dedicado aos meus pais, que estiveram presentes, me guiando em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha trajetória, principalmente aos meus pais, Genilda e Gilvan, que não medem esforços para me fazer progredir e me tornar uma pessoa melhor todo o tempo. Obrigada por toda paciência que tiveram comigo.

Ao meu noivo, Gaston, por me entender quando por várias vezes deixei de estar presente para me dedicar aos estudos e por sempre me ajudar e me dar força para prosseguir.

À minha orientadora, Roseany Lopes, sempre tão prestativa e disposta a ajudar, auxiliando em cada detalhe.

À professora Andréia Costa, pela parceria na obtenção do biodiesel, no reator Parr.

À professora Maria José Sales, pela parceria, por disponibilizar o laboratório para realização das reações e acolhimento no Laboratório de Polímeros do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

Aos meus professores, pelo conhecimento transmitido e por estarem dispostos a ajudarem sempre que precisei, em especial à Professora Sandra Luz que foi responsável pelo meu interesse aos temas relacionados a biocombustíveis.

Aos mestrandos do curso de Pós Graduação em Química, Rodolfo Breves e Jessica Delavechia, bem como à técnica da Central Analítica Júlia Neves pelo preparo das amostras e condução na realização das análises de RMN.

Aos meus colegas e amigos que se fizeram presentes, sofrendo e sorrindo nesta longa caminhada.

À Universidade de Brasília – Faculdade do Gama por tornar um sonho possível.

“Quanto mais aumenta nosso conhecimento,
mais evidente fica nossa ignorância.”
John F. Kennedy

RESUMO

A inserção do biodiesel na matriz energética brasileira tem contribuído não só para a redução dos impactos ambientais provocados pelos combustíveis fósseis, mas pela geração de emprego e renda. O Brasil detém uma grande variedade de sementes e óleos com enorme potencial energético. A busca por fontes limpas de energia tem influenciado pesquisas com diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas. O presente trabalho tem como objetivo o estudo de duas rotas cinéticas de obtenção do biodiesel a partir do óleo de semente de maracujá. As reações de transesterificação via catálise homogênea ácida não apresentaram rendimentos significativos, sendo possivelmente ocasionados pelo alto índice de AGL's apresentados pelo óleo de maracujá. No entanto, para as reações heterogêneas ácidas, com a zeólita HUSY, houve significativa conversão em torno de 65%, apesar do elevado índice de ácidos graxos livres presentes no óleo. Com isso, pode-se inferir que a catálise heterogênea apresentou melhor taxa de conversão comparada à catálise homogênea, pelo fato das zeólitas apresentarem bom desempenho como catalisadores.

Palavras-chave: Biodiesel, óleo de maracujá, catálise heterogênea, catálise homogênea, HUSY, biocombustível.

ABSTRACT

The inclusion of biodiesel in the Brazilian energy matrix has contributed not only to reducing environmental impacts from fossil fuels, but for generation of employment and income. Brazil has a wide range of seeds and oils with a huge energy potential. The demand for clean energy sources has influenced research with different raw materials and technological routes. This work aims to study two kinetic routes for obtaining biodiesel from passion fruit seed oil. The transesterification's reactions through acidic homogeneous catalysis showed no significant income being possibly caused by high FFA's index presented the passion fruit oil. However, for the acidic heterogeneous reactions, with HUSY zeolite, there was significant conversion, around 65%, despite the high content of free fatty acids presents in the oil. It can be inferred that the heterogeneous catalysis presented better conversion rate compared to homogeneous catalysis, since zeolites presented good performance as catalysts.

Keywords: Biodiesel, passion fruit oil, heterogenic catalysis, homogeneous catalysis, HUSY, biofuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de transesterificação.	6
Figura 2. Etapas do processo de transesterificação.....	6
Figura 3. Efeito da razão molar no processo de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisado por Ce[DS].....	7
Figura 4. Estrutura de um triglicerídeo	8
Figura 5. Maracujá amarelo.	9
Figura 6. Estrutura da zeólita USY	13
Figura 7. Sistema para a reação de transesterificação por refluxo.....	17
Figura 8. Reator Parr (5000 Multi Reactor System).....	18
Figura 9. Áreas utilizadas dos espectros de RMN ^1H do (a) OM e (b) biodiesel (reação heterogênea).....	20

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de maracujá segundo diferentes autores.....	10
Tabela 2. Propriedades texturais da zeólita HUSY.....	14
Tabela 3. Valores referentes à reação de transesterificação para catálise homogênea.....	15
Tabela 4. Valores referentes à reação de transesterificação para catálise heterogênea.....	16
Tabela 5. Resultados das conversões das reações de transesterificação.	20

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – ácidos graxos livres;

ANP – agência nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis;

B100 – 100% biodiesel;

B2 – 2% de biodiesel adicionado ao diesel;

B7 – 7% de biodiesel adicionado ao diesel;

CO – monóxido de carbono;

CO₂ – dióxido de carbono;

EPE – empresa de pesquisa energética;

H₂SO₄ – ácido sulfúrico;

H₃PO₄ – ácido fosfórico;

IUPAC - união internacional de química pura e aplicada

KOH - hidróxido de potássio;

MtCO₂ – milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente;

NaOH - hidróxido de sódio;

OM – óleo de maracujá;

PNPB - programa nacional de produção e uso do biodiesel;

RMN ¹H - ressonância magnética nuclear de hidrogênio;

TDP – temperatura de Dessorção Programada;

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
SUMÁRIO	XII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 JUSTIFICATIVA	3
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 BIODIESEL	5
3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO	5
3.2.1 Óleos vegetais	7
3.2.1.1 Óleo do maracujá amarelo	8
3.3 CATÁLISE NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL	10
3.3.1. Catálise Homogênea Ácida	11
3.3.2 Catálise Heterogênea Ácida	12
3.3.2.1 Zeólita HUSY	13
4. Parte Experimental	15
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	15
4.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	15
4.2.1 Catálise Homogênea	15
4.2.2 Catálise Heterogênea	15
4.3 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO UTILIZADO	16
4.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	17
4.4.1 Catálise Homogênea	17
4.4.2 Catálise Heterogênea	17
4.5 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA	18
4.5.1. Ressonância magnética nuclear RMN ¹ H	18
4.5.2. Cálculo da atividade catalítica	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO DE MARACUJÁ UTILIZADO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	19
5.2 ESTUDOS DOS CATALISADORES	19
6. CONCLUSÃO	22
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

1. INTRODUÇÃO

O rápido crescimento e desenvolvimento dos países têm levado ao aumento da demanda por energia, e os combustíveis fósseis representam uma importante parcela da fonte de energia utilizada pelos setores de transporte, indústrias e agricultura. Porém, é de conhecimento mundial que as fontes derivadas de petróleo são esgotáveis e são responsáveis por diversos problemas ambientais (HOSSEINI; WAHID, 2012). O setor de transportes, por exemplo, é o principal responsável pelas emissões de gases de efeito estufa e geração de resíduos que provocam danos ambientais e globais, devido à intensa utilização de combustíveis fósseis. Segundo a EPE (Empresa de Pesquisa Energética), no ano de 2013 o setor cresceu significativamente pela segunda vez consecutiva em termos de demanda energética, o consumo agregado do setor cresceu à taxa de 5,2%. O total de emissões antrópicas associadas à matriz energética brasileira atingiu 459 milhões de toneladas de dióxido de carbono equivalente (Mt CO₂-eq), sendo 46,9% (215,3 Mt CO₂-eq) gerada no setor de transportes (EPE, 2014).

Neste contexto, esforços vêm sendo direcionados ao desenvolvimento de novas tecnologias que sejam mais baratas e principalmente, sustentáveis (SAMPAIO, 2008). O Brasil se destaca em relação ao uso de energia limpa, em 2013 cerca de 41% de sua matriz interna de energia era composta por fontes renováveis, como hidrelétricas, eólica, solar e biomassa (EPE, 2014). A biomassa tem se mostrado uma importante fonte de energia para o futuro por ser originária de plantas, algas, resíduos agrícolas dentre outros e a energia de sua conversão pode ser utilizada como biocombustíveis (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Biocombustíveis são produzidos a partir de biomassa (matéria orgânica) vegetal ou animal, e considerados renováveis, pois suas fontes podem ser repostas em velocidade proporcional à sua utilização, sem o risco de esgotamento. São exemplos de biocombustíveis utilizados no Brasil o etanol e o biodiesel, que apresentam grande potencial, não só no que tange ao setor de transportes, mas também podem abastecer motores e células a combustível para geração de eletricidade (ANP, 2015; DEMIRBAS, 2008).

Como se trata de um combustível de fonte renovável, o biodiesel apresenta muitas vantagens em relação ao diesel de origem petroquímica. Além disso, sua

utilização reduz o risco de incêndio durante seu transporte e armazenamento devido ao seu alto ponto de fulgor (geralmente entre 100 e 200 °C, enquanto que o do diesel mineral é em torno de 50 °C) (TORRES *et al.*, 2013). Entre outros fatores, o biodiesel ainda pode ser extremamente importante para a sociedade quando contribui para a geração de empregos em vários setores da economia (BIODIESELBR, 2006).

O biodiesel é normalmente produzido através de uma reação de transesterificação envolvendo um óleo ou gordura vegetal ou animal, um álcool e um catalisador. Neste contexto, existe uma grande variedade de espécies de óleos vegetais em todo o mundo como o de girassol, de soja, de palma, dentre outros. Porém, apenas alguns são convenientemente utilizados para a produção de biodiesel devido à específica produtividade e ao clima local. No Brasil, a produção industrial utiliza principalmente o óleo de soja e o de palma, mas devido sua imensa biodiversidade outras fontes estão sendo objetos de estudo, como por exemplo o maracujá (TORRES *et al.*, 2013; BASHA; GOPAL; JEBARAJ, 2008; MALACRIDA; JORGE, 2012).

Segundo Karmakar A., Karmakar S. e Mukherjee (2010), sementes de maracujá são ricas em óleo com diferentes conteúdos de ácidos graxos e apresentam grande potencial para a produção de biodiesel. O Brasil é ainda o maior produtor e consumidor mundial da fruta, sendo o estado da Bahia responsável por mais da metade da produção brasileira, o que vem aumentando a importância de sua cultura e gerando renda aos produtores (IBGE, 2014).

Durante a reação de transesterificação existem vários fatores que podem influenciar no seu rendimento, entre eles o catalisador utilizado. O estudo de novos catalisadores que atendam aos requisitos reacionais melhorando seu resultado são um dos grandes desafios para o processo de produção de biodiesel (HELWANI *et al.*, 2009). Os catalisadores mais utilizados são os homogêneos e heterogêneos, sendo eles básicos ou ácidos. Em função do baixo custo e alta taxa de conversão a temperaturas baixas, os catalisadores homogêneos básicos, comparados ao catalisadores ácidos, são os mais empregados no processo industrial. Porém, esses catalisadores não podem ser reciclados ou regenerados e requerem baixa concentração de ácidos graxos livres (<0.5 % massa) para evitar formação de sabão (BORGES *et al.*, 2012).

A catálise heterogênea apresenta uma série de vantagens em relação à catálise homogênea, como a possível eliminação da etapa de lavagem para isolar os produtos, fácil regeneração, é menos corrosiva, mais segura e ambientalmente correta. Uma série de catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados e as zeólitas têm recebido destaque para a produção de biodiesel (AGARWAL *et al.*, 2011; BORGES *et al.*, 2012).

O presente trabalho tem como objetivo o estudo dos dois tipos de catálises ácidas, utilizando como catalisador homogêneo o ácido sulfúrico, H_2SO_4 , e como catalisador heterogêneo a zeólita HUSY, a fim de analisar os rendimentos obtidos juntamente com o emprego do óleo da semente de maracujá que ainda é pouco estudado na literatura como matéria prima para produção de biodiesel.

1.1 JUSTIFICATIVA

Durante o processamento de alimentos, as indústrias brasileiras produzem inúmeros resíduos de frutos, como por exemplo, sementes oleaginosas que apresentam potencial para aproveitamento em diversos setores, mas que são geralmente descartadas (LOPES, 2009). De acordo com Kobori e Jorge (2005), o aproveitamento de matérias-primas vegetais é de cerca de 80% e os resíduos gerados podem chegar a 30%.

As sementes de frutos de espécies oleaginosas requerem atenção uma vez que são potencialmente promissoras na produção de diversos materiais e são fontes renováveis, contribuindo para a conservação do meio ambiente e minimizando o acúmulo de lixo orgânico (LOPES, 2009). Assim, as sementes de maracujá, que são resíduos provenientes do processamento do fruto, são fontes de óleo que podem ser utilizadas para diversos fins industriais, como fabricação de tintas, sabões, cosméticos, etc. Além disso, o óleo também tem recebido destaque na produção de biodiesel (DOMINGUES *et al.*, 2014; KOBORI; JORGE, 2005).

O incremento do biodiesel no setor energético contribui com a redução do alto índice de emissões de CO_2 à atmosfera por ser uma fonte renovável de energia. Dessa forma, o presente trabalho é devidamente justificado, uma vez que esse óleo é potencialmente promissor para geração de biodiesel. Além disso, agregará valor a um resíduo da indústria que é pouco utilizado.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo a produção de biodiesel a partir do óleo da semente do maracujá amarelo (*Passiflora edulis* Sims *f. flavicarpa* Degener) por meio das catálises homogênea e heterogênea.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização do óleo da semente de maracujá por ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H .
- Obtenção de biodiesel por catálise homogênea ácida, nos tempos de 2, 4 e 24h.
- Obtenção de biodiesel por catálise heterogênea ácida, no tempo 4h.
- Caracterização das amostras de biodiesel obtidos por ressonância magnética nuclear (RMN) ^1H .
- Avaliação das catálises estudadas para verificação das melhores taxas de conversão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BIODIESEL

Biodiesel é um biocombustível que apresenta propriedades bastante similares ao diesel derivado do petróleo. O processo de transesterificação é o mais utilizado para sua produção envolvendo fontes oleaginosas de origem vegetal ou animal, álcool e um catalisador (HELWANI *et al.*, 2009). Possui vantagens significativas por ser biodegradável, produzir menos emissões de gases poluentes, como o óxido de enxofre, e durante o seu ciclo de vida reduz a emissão de gás carbônico se comparado ao diesel. Ainda apresenta alto número de cetano, que contribui para a diminuição de consumo de combustível e reduz o barulho no motor, maior ponto de fulgor, além de possuir caráter não tóxico (PANTOJA *et al.*, 2013; FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2004).

Segundo Resolução da ANP (Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis) nº45 de 26/08/2014, o biodiesel é definido como “combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no regulamento técnico”.

O biodiesel puro (100% de biodiesel) é nomeado B100. A mistura de biodiesel com diesel derivado de petróleo é denominada BXX, onde XX indica a quantidade de biodiesel na mistura (DEMIRDAS, 2007). No Brasil, com a criação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel em 2004, foram estabelecidos os critérios relativos à cadeia produtiva, às linhas de financiamento e à estrutura de base tecnológica, além da obrigatoriedade da adição de 2% (B2) de biodiesel ao diesel comercializado através da aplicação da Lei nº 11.097, de 13 de junho de 2005. Atualmente, esse percentual é de 7% (B7) (MATTEI, 2010).

3.2 TRANSESTERIFICAÇÃO

A rota mais comum para a produção de biodiesel é a transesterificação, onde um triglicerídeo reage com um álcool, geralmente metanol ou etanol por apresentarem cadeias menores, para a formação de ésteres e glicerol. Para que isso seja possível, um catalisador é adicionado à reação. Esse processo envolve vários aspectos que influenciam fortemente o rendimento final, como temperatura, razão

molar álcool/óleo, tipo e concentração de catalisador, tempo de reação dentre outros. A Figura 1 a seguir mostra a reação de transesterificação (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; MARTINEZ, 2014).

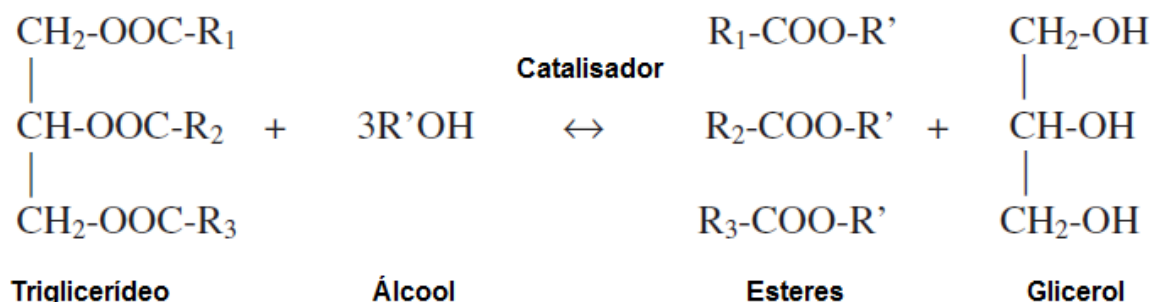


Figura 1. Reação de transesterificação.
Fonte: Adaptado de MARCHETTI (2005)

O processo normalmente segue três etapas consecutivas, que são reações reversíveis. No primeiro estágio, diglicerídeo é produzido do triglicerídeo, em seguida monoglicerídeo do diglicerídeo e na última etapa glicerol é obtido do monoglicerídeo. Em todas as etapas há a produção de ésteres, como observados na Figura 2 (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

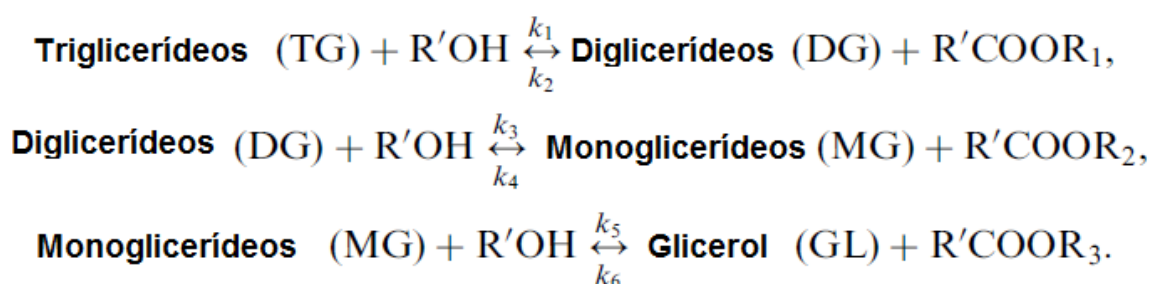


Figura 2. Etapas do processo de transesterificação.
Fonte: Adaptado de MARCHETTI (2005)

A estequiometria da reação entre álcool e óleo é de 3:1. Porém, a transesterificação é uma reação de equilíbrio e o excesso de álcool normalmente apresenta melhores resultados para a obtenção do produto final. Freedman *et al.* (1984) observaram maiores conversões de óleo em éster (93-99%) quando utilizaram uma razão molar de 6:1 para catálises homogêneas básicas. Para catálises homogêneas ácidas uma razão molar ainda maior pode ser necessária.

Segundo dados da literatura, condições reacionais tidas como ideais correspondem ao emprego de razões molares álcool:óleo de 30:1, concentração de catalisadores variando entre 0,5 e 1,0% e, temperaturas de 55 a 80°C (MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; GHESTI *et al.*, 2008). Ghesti *et al.* (2008), apresentaram a relação entre razão molar e conversão em biodiesel, que está exibida na Figura 3.

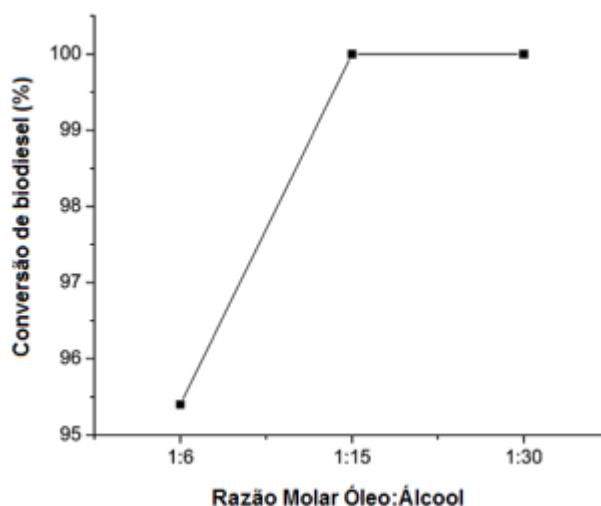


Figura 3. Efeito da razão molar no processo de transesterificação do óleo de soja com etanol catalisado por Ce[DS]
 Fonte: Adaptado de GHESTI *et al.* (2008)

As reações foram realizadas a 100 °C por 4 e 6h com etanol e 10% de catalisador e mostram que a eficiência do catalisador cresce a medida que a razão molar aumenta. Esse comportamento está de acordo com a literatura que corresponde ao aumento da cinética de conversão (GHESTI *et al.*, 2008).

3.2.1 Óleos vegetais

Óleos vegetais são triglicerídeos, ou seja, ácidos carboxílicos de origem animal ou vegetal que se apresentam como ésteres de glicerol. Constituem um grupo quimicamente heterogêneo de substâncias solúveis em solventes apolares e não solúveis em água. Podem ser obtidas de diversas fontes, como sementes e polpas de alguns frutos, animais e em menor proporção em raízes, caules e flores (LOPES, 2011).

Um triglicerídeo pode apresentar combinações de ácidos graxos idênticos (monoácidos) ou diferentes (poliácidos), de forma que as três moléculas de ácidos

estão esterificadas em uma molécula de glicerol (LOPES, 2011). A Figura 4 apresenta a estrutura de um triglicerídeo.

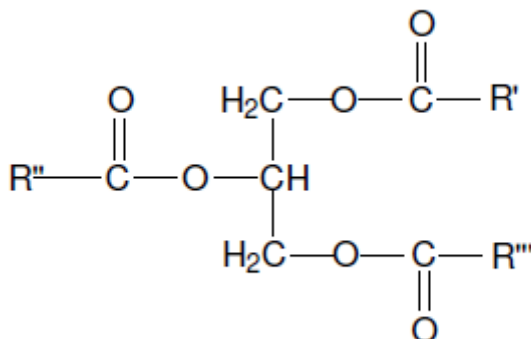


Figura 4. Estrutura de um triglicerídeo
Fonte: GARCIA, (2006)

Apesar de aproximadamente 100 anos atrás Rudolf Diesel ter testado o uso de óleos vegetais diretamente como combustível em motores, essa prática não é viável, pois pode acarretar uma série de problemas como combustão incompleta com emissão de partículas pesadas, depósito de carbono e problemas de injeção ocasionados pela alta viscosidade dos óleos. A transesterificação tem sido utilizada para resolver problemas como esses (KARMAKAR A., KAMARKAR S., MUKHERJEE, 2010).

Diferentes tipos de óleos, com diferentes teores de ácidos graxos, podem ser utilizados para a produção de biodiesel. No Brasil, o óleo mais utilizado é o de soja, que possui grande avanço tecnológico no país e representa cerca de 85% do total da produção nacional. No entanto, outros óleos menos comuns como o de maracujá têm sido objetos de estudo para produção de biodiesel (BIODIESELBR, 2009; KARMAKAR A., KAMARKAR S., MUKHERJEE, 2010).

3.2.1.1 Óleo do maracujá amarelo

O maracujá pertence à família *Passifloraceae* e é originário da América tropical, cultivado principalmente no Brasil, Peru e Colômbia. Segundo a literatura, as espécies mais cultivadas são o maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa*), maracujá roxo (*Passiflora edulis Sims*) e maracujá doce (*Passiflora alata*). Porém

95% dos cultivos são referentes ao maracujá amarelo (MALACRIDA; JORGE, 2012; LOPES, 2009).

O maracujá amarelo é normalmente comercializado *in natura* e usado no preparo de sorvetes, bebidas, doces dentre outros. Porém, a industrialização do fruto vem se expandindo no mercado consumidor. No Brasil, a cultura do maracujazeiro vem aumentando sua importância e gerando significativa fonte de renda para os produtores, além de ser responsável pela criação de empregos na zona rural (KARIUKI *et al.*, 2012; MALACRIDA; JORGE, 2012; LOPES, 2009).

Os frutos do maracujazeiro amarelo são arredondados, tipo baga, com casca verde adquirindo a coloração amarela quando maduros. As sementes do maracujá apresentam forma oval, sendo comprimidas lateralmente, numerosas, com testa endurecida, reticulada e verrugosa como mostrados na Figura 5. São tolerantes à perda de umidade e representam até 26% do peso total do fruto, sendo fonte de óleo, carboidratos, proteínas e minerais (CASTRO, 2008; LOPES, 2009).



Figura 5. Maracujá amarelo.

Fonte: A - www.sementesfeltrin.com.br B - <http://mudas.no.comunidades.net/>

As sementes e cascas são geralmente descartadas durante o processamento industrial, correspondendo a cerca de 90% dos resíduos. Estudos realizados na Ásia e África comprovaram que o maracujá amarelo apresentam conteúdos variados de ácidos graxos insaturados com grande potencial para a produção de biodiesel. As sementes contém um teor de óleo de 18,5-28,3% e quantidade de ácido linoleico (C18:2) entre 67,8-74,3% (KARIUKI *et al.*, 2012; MALACRIDA; JORGE, 2012). Os teores de ácidos graxos presentes no óleo de maracujá amarelo podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1. Composição em ácidos graxos do óleo de maracujá segundo diferentes autores.

Fatty Acid	Concentração (%)	
	Pantoja <i>et al.</i> (2013)	Malacrida e Jorge (2012)
Mirístico (C14:0)	0,1	-
Palmítico (C16:0)	10,9	9,73 ± 0,01
Palmitoléico (C16:1)	0,1	0,11 ± 0,01
Esteriético (C18:0)	2,8	2,58 ± 0,01
Oléico (C18:1)	17,3	13,83 ± 0,04
Linoléico (C18:2)	68,1	73,14 ± 0,05
Linolênico (C18:3)	0,3	0,41 ± 0,00
Eicosenóico (C20:1)	-	0,10 ± 0,01
Saturados	13,8	12,41

Pantoja *et al.* (2013) utilizou duas etapas para a produção de biodiesel do óleo de maracujá. A primeira consistia na esterificação do óleo para conversão de ácidos graxos livres (AGL) utilizando metanol numa razão 6:1 e ácido sulfúrico 1% m/m. Na etapa seguinte, transesterificação foi realizada com metanol a uma razão 6:1 e hidróxido de potássio (KOH) 1% m/m. Após análises foram apresentados os resultados encontrados para a conversão em biodiesel. Os rendimentos das reações foram de 85% em relação a massa do óleo utilizado.

Almeida *et al.* (2013), utilizando catalisadores heterogêneos como Zn-Fe (3%) com condições reacionais de 8h/150 °C e Ce[DS]₃ (10%) a 28h/150 °C para o processo de transesterificação do óleo de maracujá obtiveram taxas de conversão de 88 e 100% respectivamente (as reações foram realizadas em um reator hidrotérmico).

3.3 CATÁLISE NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Catalisador é definido como uma substância que aumenta a velocidade da reação sem que, no entanto altere a energia padrão de Gibbs da reação. Sendo tanto reagente como produto na reação (IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada). A catálise é utilizada em mais de 90% dos processos químicos em pelo menos uma etapa (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Para a reação de transesterificação os catalisadores podem ser de dois tipos: homogêneos e heterogêneos, sendo ainda subdivididos em ácidos, básicos ou enzimáticos. A catálise homogênea é a mais utilizada na indústria pois levam menos tempo para a reação de transesterificação e apresentam baixo custo, enquanto que a catálise heterogênea é mais utilizada para óleos que contém maiores teores de ácidos graxos livres (TARIQ; ALI; KHALID, 2012; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos e básicos, são compostos que estão no mesmo estado físico que os reagentes, o que gera uma das grandes desvantagens de sua utilização: o catalisador não pode ser reutilizado ou regenerado, pois sua separação do meio reacional é dificultada e envolve muitos equipamentos que aumentam o custo final (TARIQ; ALI; KHALID, 2012; ZABETI; DAUD; AROUA, 2009).

Catalisadores homogêneos básicos são mais utilizados para óleos virgens e que contenham menores teores de ácidos graxos livres, pois do contrário a reação poderia ser conduzida para a formação de sabão e ainda dificultar sua separação. São exemplos de catalisadores básicos o NaOH, CH_3ONa , e KOH, que são mais econômicos pois o processo é realizado a baixas temperaturas ($40\text{-}60^\circ\text{C}$), em menos tempo (30-90 min) e sobre pressão atmosférica. Porém, são substâncias altamente higroscópicas, as quais absorvem água quando dissolvidos em álcool afetando o rendimento final (TARIQ; ALI; KHALID, 2012; FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Catálises heterogêneas básicas são mais rápidas que as ácidas e têm alto potencial para reuso e regeneração. Porém, necessitam de baixos teores de AGL, alta razão molar entre álcool e óleo, e apresentam envenenamento do catalisador quando exposto ao ar dentre outros (TARIQ; ALI; KHALID, 2012).

3.3.1. Catálise Homogênea Ácida

A catálise homogênea ácida inclui diferentes ácidos de Bronsted como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido orgânico sulfônico, por exemplo. A produção de biodiesel pode ser realizada com óleos de alta concentração de ácidos graxos livres ($> 6\%$), como óleos residuais. Recentemente, estudos demonstraram que a catálise ácida pode ser economicamente viável, principalmente quando utilizando óleos ricos em AGL (TARIQ; ALI; KHALID, 2012).

Processos ácidos geralmente exigem condições reacionais severas, como altas temperaturas, altas pressões e excesso de álcool que são necessários para conduzir a reação a um rendimento elevado (SU, 2012).

Ghesti *et al.* (2008) constataram que a transesterificação do óleo de soja puro utilizando dodecilsulfato de cério como catalisador a 10% e etanol, na razão 1:6 óleo:álcool, durante 4 e 6 horas à 100 °C, apresentou uma taxa de conversão de biodiesel de 95.4% e 97.5% respectivamente. A mesma reação, a uma razão molar de 1:30 também foi realizada apresentando rendimento superior.

Segundo Araújo *et al.* (2008), a catálise ácida foi empregada na transesterificação do óleo de soja. A reação ocorreu utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) como catalisador a 2% e duas temperaturas, 70 e 130 °C, com os testes sendo realizados em 3h. A reação à 70 °C não levou a uma significativa conversão de ésteres, porém a realizada a 130 °C atingiu bons rendimentos (cerca de 92%).

3.3.2 Catálise Heterogênea Ácida

Os catalisadores heterogêneos tem sido cada vez mais estudados com o objetivo de desenvolvê-los e otimizá-los. A catálise heterogênea ácida possui vantagens como de contribuir para a realização de esterificação e transesterificação simultaneamente. Ainda gera glicerina de maior grau de pureza (98%) no processo de transesterificação, que promove maior valor de mercado para esse subproduto. É possível ainda, modificar as propriedades químicas desses materiais por meio de tratamentos pós-síntese para adaptá-los a necessidade das reações desejadas, devido à natureza dos sítios ácidos, tornando-os economicamente atrativos e rentáveis (ZABETI; DAUD; AROUA, 2009; BORGES *et al.*, 2012).

Uma gama de catalisadores ácidos vêm sendo estudados para a produção de biodiesel como por exemplo, Nafion-NR50, zircônia sulfatada, e zeólitas puras e modificadas. As zeólitas têm um importante papel na indústria de petróleo e recentemente seu uso na produção de biodiesel tem sido estudado na transesterificação e esterificação (HELWANI *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2011).

O termo zeólita (zéio e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. Englobam um grande grupo de minerais naturais e sintéticos, são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Sua estrutura apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares que confere às zeólitas uma superfície interna muito grande comparada à sua estrutura externa, permitindo a

transferência de matéria entre os espaços intracristalinos (LUZ, 1995). Em relação ao tamanho dos canais, as zeólitas são classificadas em sólidos de poros ultra grande (>12), grande (12), médio (10) ou pequeno (anéis de 8 membros), limitando assim a abertura do poro de maior canal (diâmetros que variam de 5 a 20 Å) (COSTA, 2011).

Segundo Macedo, Dias e Dias (2007), as zeólitas apresentam alta eficiência na catálise devido sua alta área superficial, propriedades de adsorção que variam desde de altamente hidrofóbicas e altamente hidrofílicas e, por apresentarem tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria. Além disso, possuem uma forte acidez de Brønsted dos sítios da ligação Si-(OH)-Al gerados pela presença do alumínio no interior de sua estrutura (COSTA, 2011). Porém, se comparados a catalisadores homogêneos, as zeólitas necessitam de ambientes mais severos como altas temperaturas para apresentar rendimentos superiores a 90% (GHESTI, 2006).

Dentre as zeólitas utilizadas no processo de catálise para a produção de biodiesel, para esse estudo, a zeólita HUSY foi escolhida como catalisador.

3.3.2.1 Zeólita HUSY

A zeólita HUSY é obtida através de um processo de calcinação da zeólita USY, mostrada na Figura 6, em sua forma amoniacal. Após esse processo, devido ao seu aspecto altamente hidrofílico, a zeólita HUSY deve ser ativada para que então o catalisador sólido seja obtido (COSTA *et al.*, 2011). De acordo com Borges *et al.* (2012) nenhuma mudança significativa é observada na estrutura da zeólita após os processos.

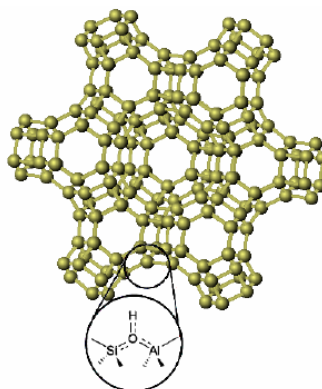


Figura 6. Estrutura da zeólita USY
Fonte: GHESTI, 2006

A atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos depende de suas propriedades ácidas e do tipo de sítios disponíveis. Há uma série de métodos que podem ser aplicados para essa caracterização, dentre eles encontram-se o infravermelho e o mais comumente utilizado Temperatura de Dessorção Programada (TDP) (RAKIC *et al.*, 2002). Segundo Ghesti *et al.* (2006), a zeólita HUSY exibe dois locais com forte sítios de ácido Brønsted, $n_1 = 0.1385 \text{ mmol g}^{-1}$ com $\Delta H_1 = -134.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, e $n_2 = 0.7365 \text{ mmol g}^{-1}$ com $\Delta H_2 = -101.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Borges *et al.* (2013) utilizaram as zeólitas HUSY como catalisadores para a produção de biodiesel e observaram alta atividade catalítica para a conversão de triglicerídeos em biodiesel, com eficiência de até 99,7%. Os autores ainda apresentam propriedades texturais da zeólita na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades texturais da zeólita HUSY.

Parâmetros	HUSY
Área ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	635
Área de microporo ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	571
Área externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	64
Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,36
Volume de microporo ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,26
N° de sítios ácidos (mmol g^{-1})	0,88
Teor de Ce	-
Si/Al (total)	2,2

Fonte: Borges et al., 2013.

Diante das características apresentadas, a zeólita HUSY se mostra um importante catalisador para a reação de transesterificação, contribuindo para o estudo de eficiência do óleo apresentado.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

O óleo de maracujá foi obtido da indústria Campestre. Os reagentes utilizados nesse trabalho foram: hidróxido de potássio (KOH), ácido sulfúrico (H_2SO_4), tolueno (C_7H_8) e fenolftaleína, todos da Vetec, álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) e etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) $\geq 99,5\%$ da Dinâmica, zeólita HUSY e vidrarias diversas.

4.2 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste trabalho as reações de transesterificação foram realizadas utilizando a razão de 1:30 (óleo:etanol) e 10% de catalisador em relação ao óleo, tanto na catálise homogênea (ácido sulfúrico) quanto na heterogênea (zeólita HUSY).

4.2.1 Catálise Homogênea

Para catálise homogênea foram pesados o óleo de maracujá, álcool etílico e ácido sulfúrico, para as reações de 2, 4 e 24h de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3. Valores referentes à reação de transesterificação para catálise homogênea.

	Reação 1 (2h)	Reação 2 (4h)	Reação 3 (24h)
Óleo de maracujá (g)	10,0092	10,0142	10,0143
Álcool etílico (g)	15,9123	15,9137	15,9043
Ácido sulfúrico (g)	1,0134	1,0101	1,0000

4.2.2 Catálise Heterogênea

A síntese do material foi reproduzida anteriormente por Costa (2011), a forma protônica (HUSY) da zeólita USY foi obtida por calcinação da NH_4USY em uma mufla a 550°C ($10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) por 8 horas. Em um béquer foram pesados 1,1 g da zeólita obtida, e a mesma, foi então ativada em mufla, a 300°C durante 4 horas para retirada da água presente.

Foram também pesados o óleo de maracujá e álcool etílico para a reação de 4 horas e o branco, conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Valores referentes à reação de transesterificação para catálise heterogênea.

	Reação 4 (4h)	Reação 5 (branco)
Óleo de maracujá (g)	10,0240	10,0251
Álcool etílico (g)	15,9566	15,9274
HUSY (g)	0.9986	-

4.3 DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DO ÓLEO UTILIZADO

O índice de acidez é um parâmetro para quantificação de ácidos graxos livres presentes em óleo e gorduras. Nesse trabalho seguiu-se o método de Aricetti e Tubino (2012) que utiliza de 0,1 a 20 g de amostra dependendo da concentração de ácidos. A amostra foi dissolvida em 1:1 (v/v) tolueno e álcool isopropílico e então tratada com 0,1 mol L⁻¹ de solução de hidróxido de potássio (KOH) em álcool isopropílico utilizando fenolftaleína como indicador (ARICETTI; TUBINO, 2012).

Para a preparação do titulante pesou-se 5,611 g de KOH e misturou-se com 1L de álcool isopropílico, obtendo-se assim a concentração de 0,1 mol L⁻¹, agitando até a completa homogeneização da solução.

Em seguida, pesou-se 1,0346 g de óleo de maracujá e misturou-se com 125 ml de solução de tolueno e isopropanol 1:1 (v/v). Em seguida, adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína. A amostra foi titulada sob agitação constante até a cor rosada ser observada persistindo por mais de 30 segundos. Essa determinação foi realizada em triplicata. A determinação índice de acidez do óleo foi expressa pela equação (1):

$$\text{índice de Acidez} = \frac{(A-B) \times C \times 56.1}{m} \left(\frac{\text{mg (KOH)}}{\text{g (amostra)}} \right) \quad (1)$$

onde *A* é o volume do titulante, em mL, usados na titulação da amostra, *B* é o volume de solução titulante, em mL, utilizado para titular o branco, *C* é a concentração da solução titulante em mol L⁻¹, e *m* é a massa da amostra em gramas (ARICETTI; TUBINO, 2012).

4.4 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

4.4.1 Catálise Homogênea

As reações de transesterificação via catálise homogênea ácida foram realizadas em um sistema de refluxo esquematizado na Figura 6. Óleo de maracujá, álcool etílico e ácido sulfúrico foram adicionados em um balão volumétrico de 250 ml e aquecidos até atingir a temperatura de 80 °C. A reação 1 ocorreu em 2 horas, a reação 2 em 4 horas e a reação 3 em 24 horas. Em todas as reações, os parâmetros de temperatura e agitação foram constantemente monitorados. Ao final da reação, o éster foi separado da fase aquosa utilizando uma solução de NaCl 5%.

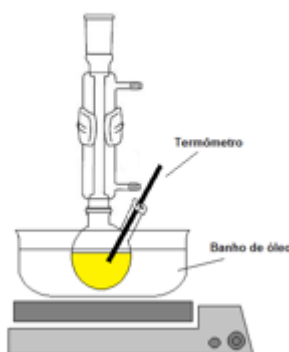


Figura 7. Sistema para a reação de transesterificação por refluxo.

4.4.2 Catálise Heterogênea

As reações de transesterificação via catálise heterogênea ácida foram realizadas em um reator de batelada de múltiplas reações Parr série 5000 (Series 5000 Multi Reactor System), conforme mostra a Figura 7, sob agitação constante, por 4 horas a 200 °C. Após o processo de ativação, foi adicionada à zeólita HUSY (10% m/m), o óleo de maracujá e o álcool e, então, a reação foi iniciada no reator. A amostra com o catalisador e sem (branco) foram realizadas em uma razão molar de 1:30 (óleo:álcool etílico).



Figura 8. Reator Parr (5000 Multi Reactor System).

Após a reação de transesterificação, foram realizados os procedimentos de separação do éster. As amostras foram centrifugadas e a fase líquida passou por um processo de lavagem com solução de NaCl 5%. Após a separação, MgSO₄ anidro foi adicionado à fase orgânica para secagem.

4.5 AVALIAÇÃO DA ATÍVIDADE CATALÍTICA

4.5.1. Ressonância magnética nuclear RMN ¹H

As amostras foram analisadas em um espectrômetro Bruker Avance III HD, 14T e frequência de 600 MHz, referenciado ao clorofórmio deuterado. O espectrômetro foi equipado com uma sonda ATB 5 mm de diâmetro.

4.5.2. Cálculo da atividade catalítica

Para o cálculo do rendimento em cada reação, após as análises de RMN, foi utilizada a equação descrita por Ghesti *et al.* (2007). A integração dos picos entre 4,25 a 4,35 ppm é relativa aos prótons metílicos do glicerol (I_{TAG}) enquanto que a integração dos picos entre 4,10 – 4,20 ppm é relativa aos prótons metílicos do glicerol e do grupo- CH₂ dos prótons do grupo etóxi formados (I_{TAG+FAEE}). A equação (2) possibilita o cálculo dos rendimento dos ésteres etílicos:

$$\%C_{EE} = \frac{4(I_{TAG+FAEE} - I_{TAG})}{4(I_{TAG+FAEE} - I_{TAG}) + 12I_{TAG}} \quad (2)$$

sendo %C_{EE} a porcentagem de conversão de ésteres etílicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DO ÍNDICE DE ACIDEZ DO ÓLEO DE MARACUJÁ UTILIZADO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

As taxas de conversão ao final do processo de transesterificação podem ser influenciadas pelo índice de acidez do óleo, que indica a quantidade de ácidos graxos livres (AGL's) contidos na amostra, se presentes em alta concentração.

O método foi realizado de acordo com a norma AOCS Cd 63, da *American Oil Chemists' Society* (AOCS), amplamente utilizado para análise de acidez de óleos e gorduras.

Segundo Felizardo *et al.* (2005), óleos que apresentam índice de acidez superiores a 2 mg KOH/g são classificados com alta concentração de AGL's e para a produção de biodiesel necessitariam de um pré tratamento. O óleo analisado apresentou índice de acidez de 15 mg KOH/g, sendo então considerado com alto teor de AGL's.

Altos índices de ácidos graxos são um problema quando a catálise básica é utilizada na transesterificação pois AGL's, pois podem reagir com a base e formar sabões, ocasionando perda de catalisador e éster (ENCINAR *et al.*, 2011). Esse foi o principal motivo para escolha da catálise ácida no presente trabalho.

Segundo Medina *et al.* (1980) o óleo de maracujá possui baixa estabilidade, tornando-o suscetível a rancidez oxidativa devido ao alto conteúdo de ácido linoleico, além disso o óleo analisado pode ter tido seu processo de degradação acelerado por algum contato com luz ou aquecimento.

5.2 ESTUDOS DOS CATALISADORES

O estudo realizado por Ghesti *et al.* (2007) foi utilizado como base para o cálculo das conversões das reações. A partir desse estudo foi possível verificar que as reações de transesterificação via catálise homogênea ácida não apresentaram rendimentos significativos, fato que se deve, possivelmente, pelo alto índice de AGL's apresentados pelo óleo de maracujá. No entanto, para as reações heterogêneas ácidas, apesar do elevado índice de ácidos graxos livres houve uma significativa conversão, cerca de 65%, apresentada na Tabela 5. O resultado favorável à zeólita HUSY se deve ao fato do catalisador apresentar sítios ácidos que ativam as moléculas presentes no óleo e contribuem para a reação.

Tabela 5. Resultados das conversões das reações de transesterificação.

Óleo	Tipo de reação	Catalisador	Tempo de reação (h)	Conversão (%)
Maracujá	Homogênea	Ácido sulfúrico	2	-
			4	-
			24	-
	Heterogênea	HUSY	4	65
		Branco	4	55

Segundo Costa (2011), a atividade catalítica dos catalisadores sólidos para a produção de biodiesel está intimamente relacionada à área superficial, tamanho de poro, volume de poro e concentração de sítios ativos. Além disso, o precursor desses sítios e sua localização são fatores essenciais para a performance do catalisador, o que contribuiu para a conversão da catálise heterogênea. Fica evidente que a estrutura diferenciada da zeólita HUSY, bem como a distribuição e localização dos sítios ácidos influenciou nos resultados obtidos.

Os cálculos foram baseados nos dados de RMN ^1H , conforme mostra a Figura 9.

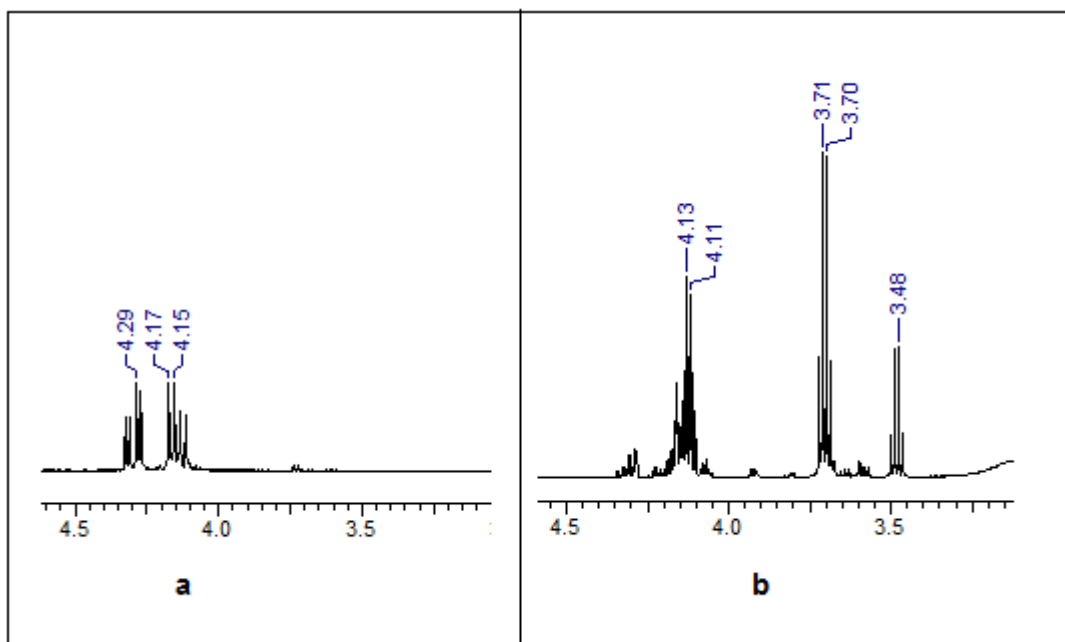


Figura 9. Áreas utilizadas dos espectros de RMN ^1H do (a) OM e (b) biodiesel (reação heterogênea).

Comparando as áreas dos espectros da Figura 9 (a) e (b), nota-se que o espectro do óleo de maracujá apresenta os sinais glicerídicos na região entre 4,0 e

4,35 ppm que são modificados após a reação de transesterificação indicando que parte da molécula do óleo foi consumida durante reação.

A partir da Figura 9 (b), é possível observar os sinais indicados para o cálculo já citados (4,25 a 4,35 ppm relativo aos prótons metílicos do glicerol e 4,10 a 4,20 relativos aos prótons metílicos do glicerol e do grupo CH₂ dos prótons do grupo etóxi).

Ainda é verificado na Figura 9 (b), o pico característico de formação de éster etílico, em 4,11 ppm o que comprova sua formação. Os sinais dos grupos metilenos de éter dietílico foram identificados em 3,41 ppm. Os sinais próximos a 3,9 ppm (multiplete), 3,8 ppm (duplete), 3,7 ppm (quarteto), e 3,6 ppm (multiplete) podem ser associados a mono- e di-éter de glicerol. Porém, uma identificação precisa desses produtos é complicada devido a sobreposição de sinais. Esses resultados sugerem que o glicerol produzido também interage com a zeólita (GARCIA, 2006; BORGES *et al.*, 2012).

Por tudo o que foi apresentado, pode-se inferir que, apesar do elevado índice de acidez do óleo de maracujá, o presente estudo revela que a catálise heterogênea pode ser utilizada para novas pesquisas com óleos de alto índice de ácidos graxos livres, com diferentes técnicas a fim de aumentar a eficiência da reação.

6. CONCLUSÃO

A reação de transesterificação tem sido o método mais utilizado para produção de biodiesel. A metodologia utilizada foi escolhida para se obter um estudo comparativo entre os catalisadores e as cinéticas tendo como objetivo o aumento do rendimento da reação.

Os resultados encontrados para a reação de transesterificação homogênea, utilizando razão de 1:30, com 1% de catalisador em 2, 4 e 24 h, realizadas em refluxo, não apresentaram resultados significativos, enquanto que na reação heterogênea, empregando-se a zeólita HUSY e utilizando a razão 1:30, com 1% de catalisador em 4 h foi observado um rendimento de 65%.

Ao se avaliar os resultados obtidos no trabalho pode-se comprovar os bons resultados da catálise heterogênea utilizando a zeólita HUSY, que além do bom desempenho pode ser recuperada contribuindo com a preservação do meio ambiente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGARWAL, Madhu et al. Study of catalytic behavior of KOH as homogeneous and heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. p. 89-94. 23 jul. 2011.
2. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. **Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014**. Disponível em: <http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20-%202014.xml>. Acesso em: 28 abril 2015.
3. ALMEIDA, C. G. et al. Direct aminolysis of triglycerides: A novel use for heterogeneous catalysts. **Catalysis Communication**. p. 25-29. 25 jul. 2013.
4. ARAUJO, L. R. R.; ZOTIN, F. M. Z.; SCOFIELD, C. F.; RODRIGUES, T. V.; LAVATORI, M. P. A.; PORTILHO, M. **Transesterificação etílica de óleo de soja via catálises básica e ácida**. Trabalho apresentado ao 48º Congresso Brasileiro de química.
5. BASHA, Syed Ameer; GOPAL, K. Raja; JEBARAJ S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. p. 1628 – 1634. 9 set. 2008.
6. BIODIESELBR. **Matéria-prima para Biodiesel**. 2009. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas/index.htm>>. Acesso em: 10 maio 2015.
7. BIODIESELBR. **Vantagens do biodiesel**. 2006. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/vantagens/vantagens-biodiesel.htm>>. Acesso em: 8 maio 2015.
8. BORGES, Luciana D. et al. Investigation of biodiesel production by HUSY and Ce/HUSY zeolites: Influence of structural and acidity parameters. **Applied Catalysis A: General**. p. 114-119. 9 nov. 2012.
9. CASTRO, A. P. G. Maracujazeiros comerciais e silvestres: nematoides associados e variabilidade genética com base em marcadores moleculares e na resistência a meloidogyne incógnita. Dissertação de Mestrado, Instituto de Ciências Biológicas, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
10. COSTA, A. A. et al. Structural effects of WO₃ incorporation on USY zeolite and application to free fatty acids esterification. **Microporous and Mesoporous Materials**. p. 142-148. 13 jun. 2011.
11. COSTA, A. A. Modificação de zeólitas com trióxido de tungstênio para aplicações em catálise e adsorção. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília, 2011.
12. DEMIRBAS, Ayhan. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. 1. ed. Londres, 2007.
13. DEMIRBAS, Ayhan. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**. p. 2106 – 2116. 10 abr. 2008.

14. DOMINGUES, J. et al. Extração do óleo, produção e caracterização de propriedades físicas do biodiesel de semente de maracujá – *Passiflora edulis*. **ENGEVISTA**. V. 16, n. 1, p. 1-7, Março 2014. Rio de Janeiro, 2014.
15. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2014 – Ano base 2013: Relatório Síntese**. Rio de Janeiro: EPE, 2014, 55 p. Disponível em: https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2014_Web.pdf>. Acesso em: 13 maio 2015.
16. ENCINAR, J. M. et al. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**. p. 10907-10914. 20 set. 2015.
17. FECHETE, Ioana; WANG, Ye; VÉDRINE, Jacques C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**. , p. 2-27. 10 maio 2012.
18. FELIZARDO, P. et al. Production of biodiesel from waste frying oils. **Science Direct – Waste Management**. p. 487-494. 17 jun. 2005.
19. FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. Vol. 28, No. 1, 19-23. 26 ago. 2004.
20. FIRESTONE, D. (ed); Official Method Cd 3d-63. Acid value Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, 5th edn. **AOCS Press, Champaign**, 1973.
21. FREEDMAN, B.; PRYDE, E. H.; MOUNTS, T. L. Variables Affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. mar. 21984.
22. GARCIA, C. M. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Mar. 2006.
23. GHESTI, F. et al. Investigation of pyridine sorption in USY and Ce/USY zeolites by liquid phase microcalorimetry and thermogravimetry studies. **Science Direct. Microporous and Mesoporous Materials**. p. 27-34. 16 nov. 2006.
24. GHESTI, G. F. Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia raman. Dissertação de mestrado. Universidade de Brasília. 2006.
25. GHESTI, G. F. et al. Synthesis, characterization and reactivity of lewis acid/surfactant cerium trisdodysulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. **Applied Catalysis A: General**. p. 139-147. 11 dez. 2008.
26. HELWANI, Z. et al. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. **Fuel Processing Technology**. p. 1502-1514. 25 jul. 2009.
27. HOSSEINI, Seyed Ehsan; WAHID, Mazlan Abdul. Necessity of biodiesel utilization as a source of renewable energy in Malaysia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. p. 5732- 5740. 4 ago. 2012.
28. IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRARIA E ESTATÍSTICA. **Maracujá: área plantada e quantidade produzida**. Brasília-DF. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>. Acesso em: 22 jun. 2015.

29. KARIUKI, P. N. et al. Passiflora edulis seed oil methyl ester as a potential source of biodiesel. **Journal of Natural Sciences Research**. Vol. 2, No. 2. p. 71-74, 2012. Disponível em: <<http://en.calameo.com/read/0011286832f7fdaa6e28e>>. Acesso em: 21 ago. 2015.
30. KARMAKAR, Aninidita; KARMAKAR Subrata; MUKHERJEE, Souti. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. **Bioresource Technology**. p. 7201-7210. 20 maio 2010.
31. KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciênci. Agrotec. Lavras**. v. 29, n. 5, p. 1008-1014, set. /out. 2005.
32. LOPES, R. V. V. Poliuretanas obtidas a partir de óleos de linhaça (*Linum usitatissimum* L.) e maracujá (*Passiflora edulis* Sims f. *flavicarpa* Degener) – preparação e caracterização. Tese de Doutorado (pós-graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de Brasília. Brasília, 2009.
33. LUZ, A. B. Zeólitas: propriedades e usos industriais. **Serie Tecnologia Mineral**. 1995. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_stm/stm-68.pdf>. Acessado em: 10 set. 2015.
34. MACEDO, J. L.; DIAS, S. C. L.; DIAS, J. A. Multiple adsorption process description of zeolite mordenite acidity. **Science Direct. Microporous and Mesoporous Materials**. p. 119-125. 6 abr. 2004.
35. MALACRIDA, Cassia Roberta; JORGE, Neuza. Yellow passion fruit seed oil (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*): physical and chemical characteristics. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. v. 55 n. 1: pp. 127-134. Jan/Fev. 2012.
36. MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Science Direct. Renewable and Sustainable Energy Reviews**. p. 1300-1311. 24 ago. 2007.
37. MARTINEZ, G. Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution. **Science Direct. Biomass and Bioenergy** p. 22-32. 31 jan. 2014.
38. MATTEI, Lauro. Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB): Trajetória, situação atual e desafios. **Documentos Técnico-Científicos**. Vol. 41, No. 4, 731-740. Out-dec. 2010.
39. MEDINA, J. C. et al., Maracujá: da cultura ao processamento e comercialização. **São Paulo: Instituto de Tecnologia de Alimentos**, 1980. cap. 3. (Série Frutas Tropicais, 9).
40. PANTOJA, Samantha Siqueira et al. Oxidative stability of biodiesels produced from vegetable oils having different degrees of unsaturation. **Energy Conversion and Management**. p. 293-298. 15 jun. 2013.
41. RAKIC, V. et al. Microcalorimetry in the identification and characterization of the most reactive active sites of heterogeneous catalysts. **Topics in Catalysis**. v. 19. p. 241-247. Maio 2002.
42. SAMPAIO, M. J. F. **Produção de biodiesel por catalise heterogênea**. 2008, 70 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Instituto Politécnico de Bragança, Bragança.

43. SU, C. H. Recoverable and reusable hydrochloric acid used as a homogeneous catalyst for biodiesel production. **Applied Energy**. p. 503-509. 20 dez. 2012.
44. TARIQ M.; ALI S.; KHALID N. Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. p. 6303-6316. 30 ago. 2012.
45. TORRES, Ednildo Andrade et al. Recovery of different waste oils for biodiesel production: A pilot experience in Bahia State, Brazil. **Waste Management**. p. 2670 – 2674. 27 ago. 2013.
46. ZABETI, M.; DAUD, W. M. A.; AROUA, M. K. Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. **Fuel Processing Technology**. p. 770-777. 21 mar. 2009.